p-Dimethylamino-benzal-chinaldin. Seine Derivate und Umwandlungsprodukte

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Heinrich Hagenbach

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.

1935

p-Dimethylamino-benzal-chinaldin. Seine Derivate und Umwandlungsprodukte

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Heinrich Hagenbach

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A.G.

1935

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *H. Rupe* und *Fr. Fichter*.

Basel, den 2. Juli 1935.

Prof. *A. Portmann*,
Dekan.

Herrn *Heinrich Hagenbach* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 2. Juli 1935 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

p-Dimethylamino-benzal-chinaldin.
Seine Derivate und Umwandlungsprodukte

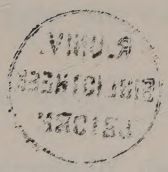
kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut (Organische Abteilung) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helv. Chimica Acta, Volumen XVIII,
Fasciculus Sextus. 1935

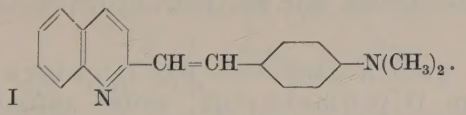
DEM ANDENKEN MEINES VATERS



p-Dimethylamino-benzal-chinaldin. Ein Beitrag zur Kenntnis der Wirkung chromophorer und auxochromer Gruppen.

In verschiedenen Mitteilungen, die aus unserm Laboratorium hervorgegangen sind[1]), wurden die Kondensationsprodukte von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit Ketonen und ketonartigen Verbindungen studiert. Diese Substanzen hatten für uns deswegen ein gewisses Interesse, als sie selbst alle stark gefärbt und zum Teil kräftige Farbstoffe sind: ihre Salze aber sowie ihre Jodmethylate sind farblos.

Wir haben nun das schon von *Nölting*[2]) dargestellte Kondensationsprodukt von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit Chinaldin und seine Umwandlungsprodukte näher untersucht. Die Verbindung enthält keine Keto-Gruppe, ist selbst stark gefärbt und ein kräftiger Farbstoff, zeigt aber ebenfalls das Verhalten, dass sie unter gewissen Bedingungen ganz oder fast farblose Salze liefert.

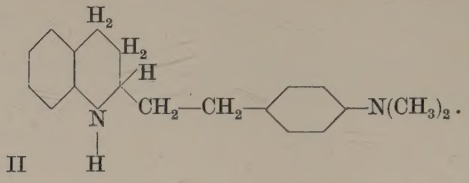


Es wurden von uns dargestellt die Chlorhydrate, Perchlorate und ein Pikrat, ferner die Anlagerungsprodukte von Methyljodid und Dimethylsulfat. Auf das Verhalten dieser Salze und Additionsverbindungen soll weiter unten näher eingegangen werden.

[1]) *H. Rupe, A. Collin* und *L. Schmiderer*, Helv. **14**, 1340 (1931); *H. Rupe, A. Collin* und *W. Sigg*, Helv. **14**, 1355 (1931); *H. Rupe, F. Pedrini* und *A. Collin*, Helv. **15**, 1321 (1932). [2]) *E. Nölting* und *E. Witte*, B. **39**, 2750 (1906).

Katalytische Hydrierung:

p-Dimethylamino-phenyl-2-äthyl-tetrahydro-chinolin.



Der Ausgangskörper wurde katalytisch hydriert, wobei im Ganzen sechs Wasserstoffatome aufgenommen wurden; zwei wurden verbraucht für die Hydrierung der Äthylen-Doppelbindung und die vier weiteren zur Hydrierung des Chinolins zum Tetrahydro-chinolin.

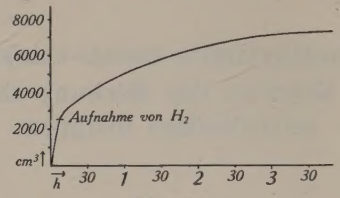


Fig. 1.
Verlauf der Hydrierung.

Auf der Kurve (Fig. 1) erkennt man deutlich, wie nach der Aufnahme von 1 H_2 (= Hydrierung der Doppelbindung des Benzalrestes) ein Knick auftritt; die Wasserstoff-Aufnahme verläuft dann viel langsamer: Reduktion des Chinolinkernes mit weiteren 2 H_2. Nicht nur die Wasserstoff-Aufnahme, sondern auch die Analysenresultate zeigen deutlich, dass hier sechs Wasserstoff-Atome aufgenommen wurden.

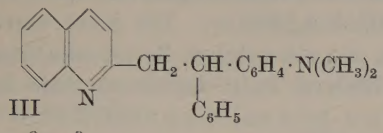
Das Hydrierungsprodukt gibt ein Nitrosamin und ein Benzoylderivat, was die Hydrierung am Chinolin-Stickstoff beweist. Natürlich würde auch ein Dihydro-chinolin ein Nitrosamin geben, doch sind Dihydro-chinoline gewöhnlich so unbeständig, dass bei dieser Art der Reduktion nur ein Tetrahydro-chinolin-Derivat entstehen konnte.

Von Salzen wurden dargestellt das Dichlorhydrat, Diperchlorat und ein Dijodmethylat, wobei auffiel, dass das Hydrierungsprodukt mit Methyljodid viel leichter reagiert als die Benzalverbindung.

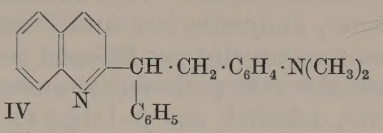
Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid.

Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf p-Dimethylamino-benzal-chinaldin entstanden zwei farblose Körper, die durch Äther getrennt werden konnten. Eine sehr kleine Menge war in Äther unlöslich, der Körper bildete ein Perchlorat und ein Jod-

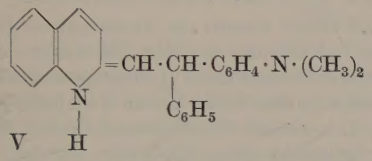
methylat, es war aber — der kleinen Ausbeute wegen — nicht möglich, die Konstitution aufzuklären. Das Hauptprodukt der Reaktion aber war ein in Äther löslicher Körper, der genau untersucht werden konnte. Bei dieser Anlagerung von Phenylmagnesiumbromid konnten vier verschiedene Verbindungen entstehen, zwei nach der 1 : 2-Addition und zwei nach der 1 : 4-Addition:



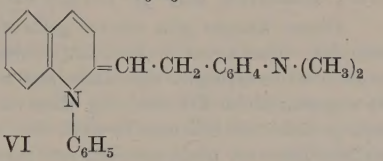
III



IV



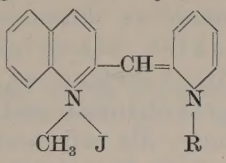
V



VI

III und IV sind 1:2-Additionen, V und VI 1:4-Additionen.

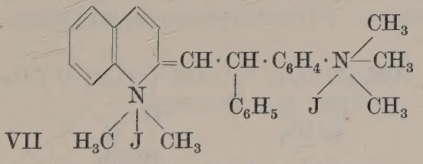
Die 1 : 4-Addition gäbe also Derivate eines Dihydro-chinolins, das in gewisser Beziehung zu den Cyaninen steht:



Typus eines Chinocyanins.

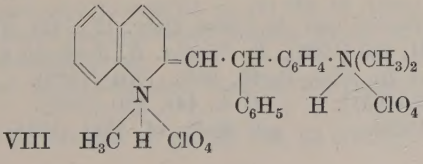
Der von uns erhaltene Körper gibt ein wohlcharakterisiertes Nitrosamin. Die Nitroso-Gruppe musste am Stickstoff stehen, da beim Erhitzen mit Zinn(II)chlorid und Salzsäure der ursprüngliche Körper zurückgebildet wurde. Von allen diesen vier Formeln lässt nur eine ein Nitrosamin zu, nämlich Formel V, so dass diese als sicher gelten kann.

Durch Behandeln mit Methyljodid im Rohr entstand ein zweifaches, quaternäres Jodmethylat:



VII

Mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung und durch Überführen des erhaltenen Produktes in das Perchlorat, erhielten wir ein methyliertes Diperchlorat. Die Salze dieses Phenylderivates sind alle farblos.



VIII

Es wurden ferner das Dichlorhydrat, das Diperchlorat und ein Jodmethylat dargestellt.

Salzbildung.

Es gelang uns also, vom Dimethylamino-benzal-Derivat verschiedene farblose oder beinahe farblose Verbindungen darzustellen (Salze, Jodmethylate und Dimethylsulfat-Addukte). Bis jetzt wurde von uns ein einziges Beispiel gefunden, wo ein solches Kondensationsprodukt mit p-Dimethyl-aminobenzaldehyd kein farbloses Salz lieferte, nämlich das p-Dimethylamino-benzal-benzimidazol[1]).

Dieser Körper gibt dunkel gefärbte Salze und liefert ebenso ein dunkelgelbes Jodmethylat. Man kann deshalb annehmen, dass die Salzbildung mit der NH-Gruppe des Benzimidazols erfolgte. Charakteristisch ist, dass dieser Körper keine Ketogruppe enthält. Die eigentümliche Erscheinung, dass die freien Basen in der Reihe dieser Verbindungen stark gefärbt und Farbstoffe sind, die Salze aber, d. h. sobald der Stickstoff in den Ammonium-Zustand übergegangen ist, farblos sind, ist schon öfters diskutiert worden, so besonders in den Arbeiten von *Pfeiffer*[2]) und in der Arbeit von *Rupe, Collin* und *Schmiderer*[3]).

Pfeiffer gelang es, ein hellgelbes Dichlorhydrat des p-Dimethylamino-benzal-chinaldins darzustellen, während wir zwei Salze erhielten, ein dunkles blauviolettes Mono- und ein annähernd farbloses Dichlorhydrat. Ferner erhielt *Pfeiffer* ein dunkelfarbiges Monoperchlorat und ein hellgelbes Diperchlorat, eine Beobachtung, die wir bestätigen können. Das von uns dargestellte Perchlorat ist beinahe farblos.

Nach *Pfeiffer* geben Aminoketone mit Überchlorsäure, wenn das $HClO_4$ nicht am Dimethylamin-Stickstoff haftet, gefärbte Salze, und er ist der Ansicht, dass in diesen gefärbten Salzen das $HClO_4$ an den Carbonyl-Sauerstoff gebunden ist. Im gefärbten Monoperchlorat des p-Dimethylamino-benzal-chinaldins wird aber der Imin-Stickstoff und im farblosen Diperchlorat ausserdem noch die Dimethylamino-Gruppe abgesättigt sein[4]).

Für die ungesättigten p-Dimethylamino-benzal-ketone gibt *Pfeiffer* folgende Konstitutionsformel[5]):

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{=}CH\cdot C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad\vdots \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \quad HClO_4 \qquad\qquad\qquad\quad O \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \vdots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad HClO_4 \end{array}$$

Er bemerkt hierzu: „Die Anlagerung des $HClO_4$ an eine Aminogruppe kann keine Farbvertiefung bedingen, eher eine Farberhöhung. Die auxochrome Wirkung der Aminogruppe wird durch die Umwandlung in eine Ammoniumsalz-Gruppierung aufgehoben. Allerdings gibt es auch Fälle, wo sie hypsochrom wirken kann.“ *Rupe, Collin* und *Schmiderer*[6])

---

[1]) *H. Rupe, F. Pedrini* und *A. Collin*, Helv. **15**, 1321 (1932).

[2]) *Pfeiffer*, A. **441**, 228 (1925); *P. Pfeiffer, H. Reinboldt* und *J. Wolf*, A. **441**, 265 (1925); *P. Pfeiffer* und *H. Kleu*, B. **66**, 1058, 1704 (1933).

[3]) Helv. **14**, 1340 (1931).

[4]) A. **441**, 267 (1925).

[5]) A. **441**, 230 (1925).

[6]) Helv. **14**, 1341 (1931).

bemerken hierzu: „Uns scheint, dass die Sache nicht ganz so einfach liegt, und dass man hier nicht verallgemeinern darf. Das zeigt schon die Gegenüberstellung unseres Aminoketons mit den Farbsalzen von *König* und *Regner*[1]).

$$(CH_3)_2{=}N{\cdot}CH{=}CH{\cdot}CH{=}CH{\cdot}CH{=}\overset{\displaystyle ClO_4}{\overset{|}{N}}{=}(CH_3)_2 \qquad \text{citronengelb}$$

Ferner sei darauf hingewiesen, dass das Aminoketon

$$(CH_3)_2{=}N{\cdot}C_6H_4{\cdot}CO{\cdot}CH{=}CH{\cdot}C_6H_5$$

von *Fecht*[2]) schön gelb gefärbt ist, es löst sich in Mineralsäuren gelb, in alkoholischer Salzsäure rot. Anderseits ist eine Lösung des p-Dimethylamino-benzophenons in Salzsäure farblos[3]):

$$(CH_3)_2{=}N{\cdot}C_6H_4{\cdot}CO{\cdot}C_6H_5\,.$$

Vor einiger Zeit schon haben *Moore* und *Gale*[4]) *Schiff*'sche Basen dargestellt durch Einwirkung von p-Amino-dimethylanilin auf verschiedene aromatische Aldehyde, sie erhielten in jedem Falle stark gefärbte Salze; so z. B. gibt das Kondensationsprodukt mit Piperonal mit 1 Mol Salzsäure ein dunkelrotes Salz und mit zwei Mol Salzsäure ein hellgelbes Salz. Da das Kondensationsprodukt von Anilin allein mit Piperonal ein hellgelbes Salz liefert (Formel 1), so musste angenommen werden, dass in dem dunkelroten Salz die Anlagerung der Salzsäure an den Dimethylamin-Stickstoff erfolgte (Formel 2).

$$CH_2O_2{\cdot}C_6H_3{\cdot}CH{=}N{\cdot}C_6H_5 \qquad \begin{matrix} H & Cl \end{matrix}$$

1 hellgelb

$$CH_2O_2{\cdot}C_6H_3{\cdot}CH{=}N{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(CH_3)_2 \qquad \begin{matrix} H & Cl \end{matrix}$$

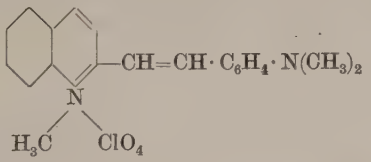
2 dunkelrot

Das erste Mol Salzsäure geht an das Auxochrom ($-N(CH_3)_2$) und vertieft die Farbe (Formel 2), das zweite Mol Salzsäure geht an das Chromophor (—N=CH—) und hebt die Farbe auf:

$$CH_2O_2{\cdot}C_6H_3{\cdot}CH{=}N{\cdot}C_6H_4{\cdot}N(CH_3)_2 \qquad \begin{matrix} H & Cl & H & Cl \end{matrix} \qquad \text{hellgelb}$$

Die Dinge liegen hier also gerade umgekehrt als wie bei uns, da es bei *Moore* und *Gale* die Beeinflussung der chromophoren Gruppe ist, welche die Farbaufhellung bedingt, wenn es auch nicht zur vollkommenen Farblosigkeit kommt.

Dann möchten wir auf eine interessante Arbeit von *König* und *Treichel*[5]) hinweisen. Diese Forscher haben p-Dimethylaminobenzaldehyd mit dem Perchlorat des Methylchinaldins kondensiert und erhielten ein dunkelrotes Salz:



---

[1]) *König* und *Regner*, B. **63**, 2823 (1930).

[2]) B. **40**, 3893 (1907).

[3]) *Pfeiffer, Schwenzer* und *Kumetat* (J. pr. [2] **143**, 56 (1935) beschrieben vor kurzem farblose Salze des p-Dimethylamino-benzophenons, ferner farbige und farblose Salze des p-Dimethylamino-benzal-acetons.

[4]) *F. J. Moore* und *R. D. Gale*, Am. Soc. **30**, 394 (1908). Das HCl-Salz des Benzalderivates ist weiss.

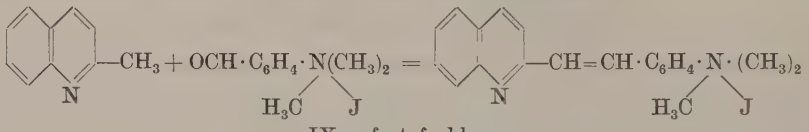
[5]) *W. König* und *O. Treichel*, J. pr. [2] **102**, 63 (1921).

Ersetzt man das CH_3 durch H, so kommt man zu dem dunkelroten Perchlorat, das von *Pfeiffer* und von uns dargestellt wurde. Das Diperchlorat wird als schwach bräunlich beschrieben. Durch Salzsäure werden alle Farbstoffe entfärbt, also zweifellos — nach unserer Annahme durch Salzbildung mit dem Dimethylamin-Stickstoff. Von *König* und *Treichel* wurden sowohl die gefärbten, als auch die farblosen Verbindungen spektrographisch untersucht. Bei den farblosen Salzen wird eine Absorptionsbande bei ca. 2000 Å welche die Farbstoffe selbst besitzen, vollkommen zum Verschwinden gebracht, dagegen laufen die Absorptionsbanden von ca. 2700 Å an ziemlich ähnlich[1]).

Anlagerung von Methyljodid und Dimethylsulfat.

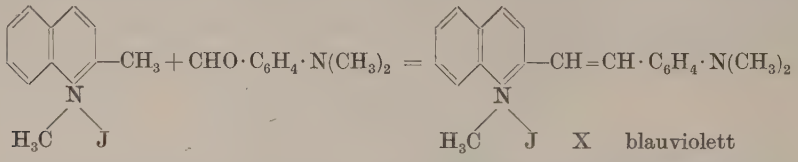
Bevor wir zu allen diesen Anschauungen Stellung nehmen, möchten wir noch die Additionsprodukte von Methyljodid und Dimethylsulfat erwähnen. p-Dimethylamino-benzal-chinaldin gibt ein gefärbtes und ein beinahe farbloses Jodmethylat und zwar konnte die Konstitution dieser beiden Körper durch ihre Synthese vollkommen klargestellt werden:

a) Das fast farblose Jodmethylat wurde erhalten durch Anlagerung von Methyljodid an p-Dimethylamino-benzaldehyd und Kondensation dieses Jodmethylates mit Chinaldin:



IX fast farblos

b) Das gefärbte Jodmethylat dagegen wurde dargestellt durch Kondensation von Chinaldin-jodmethylat mit p-Dimethylamino-benzaldehyd:



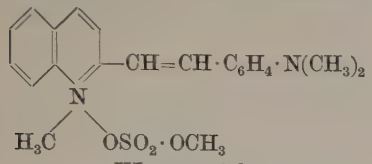
X blauviolett

Also auch hier ist das Anlagerungsprodukt an den Dimethylamin-Stickstoff fast farblos, das am Py-Stickstoff befindliche CH_3J erzeugt Farbigkeit.

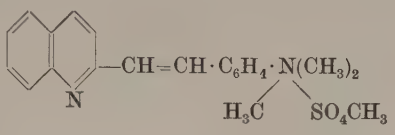
Ganz ähnlich steht es mit den Anlagerungsprodukten von Dimethylsulfat. Auch hier konnte ein dunkelrotes Py-Dimethyl-

[1]) Wir können hier noch erwähnen, dass die zahlreichen Farbstoffe und farblosen Salze dieser Verbindungen jetzt von Herrn *Stork* im physikalischen Institut der Universität Basel unter Leitung von Herrn Prof. *A. Hagenbach* spektrographisch untersucht werden.

sulfat-Addukt[1]) erhalten werden und ein fast farbloses Additionsprodukt am Dimethylamin-Stickstoff:

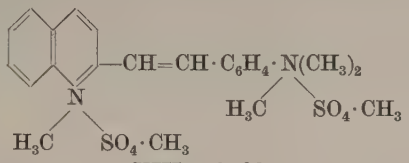


XI. rotviolett



XII blassgelb

Auch diese Körper wurden analog den Jodmethylaten durch Kondensation der entsprechenden Komponenten dargestellt und dadurch war die Konstitution bewiesen. Das interessanteste ist aber, dass, wenn beide Stickstoff-Atome in Ammonium-Bindung auftreten, der Körper ganz farblos ist. Hier überwiegt demnach der Einfluss der Gruppe am Dimethylamin-Stickstoff, eine vollkommene Erklärung aber finden wir nicht dafür.



XIII farblos

Aus allem dem geht hervor, dass es zur Zeit fast unmöglich ist, eine allgemein geltende Regel aufzustellen zur Erklärung der Erscheinung der gefärbten und farblosen Salze und Addukte der Aminobenzal-ketone. Es scheint uns jedoch zweifellos zu sein, dass es sich hier um ein Zusammenspielen der auxochromen und chromophoren Gruppe handelt. Verschwindet z. B. die Doppelbindung durch Hydrierung, dann tritt sofort unter allen Umständen Farblosigkeit ein, ebenso bei der Anlagerung von *Grignard*-Salzen. Nur die Amino-benzal-keton-Gruppierung führt zu der Erscheinung, dass die freien Basen starke Farbstoffe sind, welche farblose Salze geben[2]). (Eine Ausnahme macht das p-Dimethylamino-benzophenon, das sich in Salzsäure auch farblos auflöst.) Mit dem Ausdrucke: „Aufhebung der auxochromen Wirkung der Dimethylamin-Gruppe" kommt man nicht weiter, es muss hier irgendein Einfluss des Chromphors auf das Auxochrom vorhanden sein. In diesem Zusammenhange

[1]) Wir möchten hier noch beifügen, dass der Körper im *Eder-Hecht*'schen Graukeil-Sensitometer untersucht wurde. Es wurde eine Lösung von 1 : 5000 in 60-proz. Alkohol angewandt. Es zeigte sich, dass die Substanz als Sensibilisator in gelb und orange wirkt, dass aber zugleich die Gesamtempfindlichkeit gedrückt wurde. Die Arbeiten wurden in zuvorkommender Weise von Herrn Prof. *F. Bürki* am physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel ausgeführt, dem wir auch hier bestens danken möchten.

[2]) Das Kondensationsprodukt von Chinaldin mit *Michler*'s Keton verhält sich genau so wie das von uns beschriebene Dimethylamino-benzal-chinaldin (noch unveröffentlicht).

sei noch darauf hingewiesen, dass das Anlagerungsprodukt von Phenylmagnesiumbromid an Dimethylaminobenzal-keton, in dem die Doppelbindung eine andere Lage hat, Formel V, weder selbst gefärbt ist noch gefärbte Salze liefert[1]).

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials, des p-Dimethylaminobenzal-chinaldins, Formel I, wurde reiner, durch Destillation unter vermindertem Drucke dargestellter p-Dimethylamino-benzaldehyd verwendet, der mit der gleichen Menge frisch destilliertem Chinaldin unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das Produkt bildet, mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, lange gelbe, leicht grünlich fluoreszierende Nadeln vom Smp. 183,5—184,5°; *Nölting*[2]) und *Pfeiffer*[3]) geben 177—179° an. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen stark gelbgrüne Fluoreszenz. Die Verbindung hat noch ziemlich stark basische Eigenschaften, in konz. Mineralsäuren löst sie sich zu farblosen Lösungen, die bei Zusatz von Wasser durch Hydrolyse rot werden. Sie färbt tannierte Baumwolle lebhaft rot-orange an.

Dichlorhydrat. Das Salz ist schon von *Pfeiffer* und Mitarbeitern[3]) dargestellt worden, aber anscheinend nicht in reinem Zustande. Wir haben die Base in trockenem Benzol gelöst und unter Eiskühlung trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis das zuerst ausfallende, dunkle Monochlorhydrat vollständig in das farblose Dichlorhydrat übergegangen war. Dann wurde rasch über ein Glasfilter mit Calciumchloridverschluss abgesogen und im Hochvakuum getrocknet. Wir erhielten ein fast farbloses, nur noch ganz schwach gelb gefärbtes Dichlorhydrat, im Exsikkator aufbewahrt ist es einige Tage haltbar. An der Luft färbt es sich sehr rasch rot und geht dabei in das Monochlorhydrat über, und dieselbe Zersetzung erleidet es auch beim Schmelzen.

0,1882 g Subst. gaben 11,35 cm³ N_2 (13°, 737 mm)
0,2060 g Subst. gaben 12,60 cm³ N_2 (13°, 746 mm)
0,2228; 0,1875 g Subst. gaben 0,1891; 0,1598 g AgCl
$C_{19}H_{20}N_2Cl_2$ Ber. N 8,07 Cl 20,43%
Gef. „ 7,00; 7,07 „ 21,00; 21,08%

Monochlorhydrat. Bei sehr langsamem Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung der Base in absolutem Benzol scheidet sich das Monochlorhydrat in dunkeln, blauvioletten Flocken aus, Smp. 239—240°.

0,1574 g Subst. gaben 11,43 cm³ N_2 (14°, 736 mm)
0,1698 g Subst. gaben 0,0834 g AgCl
$C_{19}H_{19}N_2Cl$ Ber. N 9,02 Cl 11,41%
Gef. „ 8,22 „ 12,15%

[1]) Hier sei auch auf die sehr interessanten Untersuchungen von *Dilthey, Neuhaus, Reis* und *Schommer* hingewiesen über Salzbildung bei Aminochalkonen, J. pr. [2] **124**, 84, 105 (1930); dort sind einige farblose oder nur schwach gefärbte Salze beschrieben.

[2]) *Nölting* und *E. Witte*, B. **39**, 2750 (1906).

[3]) *P. Pfeiffer, H. Rheinboldt* und *J. Wolf*, A. **441**, 265 (1925).

Die Analyse zeigt, dass das Salz nicht ganz frei war von Dichlorhydrat.

Fügt man zu der Base verdünnte, etwa 8-proz. Salzsäure, so erhält man eine tief weinrote Lösung, die auch bei sehr starker Verdünnung sich kaum aufhellt. Diese Lösung färbt, nach Zusatz von Natriumacetat, Wolle, Seide und tannierte Baumwolle kräftig korinthrot an. Dieselbe Färbung erhält man auch in einer Lösung in verd. Essigsäure. Gibt man zu der roten Lösung konz. Salzsäure, so entsteht bald eine nur ganz schwachgelbe Lösung, auf Zusatz von Wasser tritt dann die tiefrote Färbung wieder auf. Das rote Salz ist das Anlagerungsprodukt der Säure an den Pyridinstickstoff, das durch Wasser anscheinend nicht hydrolysiert wird, das hellgelbe, fast farblose ist das Dichlorhydrat, in welchem das am Dimethylamin-Stickstoff haftende HCl leicht durch Hydrolyse abgespalten wird.

Diperchlorat. Durch Erwärmen der Base mit 70-proz. Überchlorsäure erhielt *Pfeiffer* ein hellgelbes Diperchlorat. Wir verfuhren so, dass wir die Base in 60-proz. Überchlorsäure lösten und unter Erwärmen das gleiche Volumen 10-proz. Säure hinzufügten. Nach dem Erkalten entstand ein dicker Krystallbrei, nach dem Absaugen und Trocknen im Hochvakuum erhielten wir feine, schwachgelbe Nadeln, in ganz reinem Zustande dürfte das Salz weiss sein.

0,1228 g Subst. gaben 11,74 cm³ N_2 (12°, 735 mm)
0,1226 g Subst. gaben 0,0731 g AgCl
$C_{19}H_{20}O_8N_2Cl_2$ Ber. N 5,90 Cl 14,93%
Gef. „ 6,02 „ 14,75%

Monoperchlorat. Py-Salz. *Pfeiffer* stellte dieses Salz aus dem Diperchlorat mit Eisessig dar. Wir dagegen lösten die Base unter Erwärmen in 20-proz. Überchlorsäure, worauf sich das Salz beim Erkalten ausschied. Dunkle, rotviolette glänzende Nadeln, sie schmelzen unter Zersetzung bei 229—230°.

0,1217 g Subst. gaben 0,0474 g AgCl
$C_{19}H_{19}O_4N_2Cl_2$ Ber. Cl 9,47 Gef. Cl 9,63%

Monopikrat. Dieses schon von *Nölting* dargestellte, von ihm aber nicht näher beschriebene Salz erhielten wir durch Zusatz der berechneten Menge einer kaltgesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung der Base. Rotviolette, dunkle, metallischglänzende Nädelchen, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol zeigen sie den Smp. 167—168°.

4,142 mg Subst. gaben 0,505 cm³ N_2 (19°, 745 mm)
$C_{25}H_{21}O_7N_5$ Ber. N 13,92 Gef. N 13,97%

Einwirkung von Methyljodid auf p-Dimethylamino-benzal-chinaldin.

5 g des Ausgangsmateriales wurden mit 15,5 g Methyljodid (das 6-fache der ber. Menge) und 20 cm³ absolutem Methylalkohol im Einschmelzrohr 6 Stdn. lang im kochenden Wasser erhitzt. Der grosse Überschuss an Methyljodid war notwendig, denn wird weniger davon angewendet, so wird sehr viel unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Nach dem Erkalten erhielten wir eine rote Lösung, aus der sich gelbe Krystalle ausgeschieden hatten. Man erwärmte zur Entfernung des überschüssigen Methyljodids und Methylalkohols; aus der konz. Lösung krystallisierten nach dem Abkühlen hellgelbe Blättchen, welche in wenig Wasser gelöst wurden. Dabei hinterblieb ein dunkler Rückstand, der im Wasser schwer löslich war und von dem abfiltriert wurde.

1) Das blassgelbe Jodmethylat (Formel IX) wurde mehrmals aus heissem Wasser unter Zusatz von Noritkohle gereinigt, was allerdings sehr verlustreich war. Wir erhielten kleine, schwach gelbstichige, fast weisse Blättchen des Mono-jodmethylats vom Zersetzungspunkt 250—251°. Der Körper lässt sich aus Alkohol umkrystallisieren, wird aber dabei immer etwas rötlich gefärbt.

0,1020 g Subst. gaben 0,575 g AgJ
0,1548 g Subst. gaben 0,0871 g AgJ
$C_{20}H_{21}N_2J$ Ber. J 30,30 Gef. J 30,47; 30,41%

2) Das dunkle, in kleinerer Ausbeute entstandene Jodmethylat, Formel X in Wasser schwer löslich, wurde aus einer Mischung von Alkohol und Essigsäure-äthylester umkrystallisiert. Dunkle, blaurote Krystallnadeln bei 253—254° unter Zersetzung schmelzend.

0,1204 g Subst. gaben 0,0694 g AgJ
$C_{20}H_{21}N_2J$ Ber. J 30,50 Gef. J 30,71%

Durch die nachfolgenden Versuche konnte der Ort der Anlagerung des Methyljodids in den beiden Jodmethylaten festgestellt werden.

p-Dimethylamino-benzaldehyd-jodmethylat. 5 g p-Dimethylamino-benzaldehyd gelöst in 15 cm³ absolutem Methylalkohol wurden mit 15 g Methyljodid (das 3-fache der ber. Menge) im Einschmelzrohr während 14 Stdn. bei 100° erwärmt. Aus dem Rohrinhalt, der aus zwei Schichten bestand, wurde überschüssiges Methyljodid und ein Teil des Methylalkoholes durch Erwärmen verjagt, bis die Lösung zu einer hellbraunen Krystallmasse erstarrte. Diese enthielt noch ziemlich viel unveränderten Aldehyd, zu seiner Entfernung wurde die Mischung mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des in Äther unlöslichen Jodmethylates aus einer Mischung von Alkohol und Äther entstanden farblose Blättchen (hin und wieder auch Nadeln), sie schmelzen unter Zersetzung bei 144°, leicht löslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol.

8,240 mg Subst. gaben 6,500 mg AgJ
$C_{10}H_{14}ONJ$ Ber. J 43,61 Gef. J 43,63%

Kondensation des Jodmethylates des Aldehydes mit Chinaldin; Trimethylammoniumjodid des p-Amino-benzal-chinaldins. 5 g des eben beschriebenen Jodmethylates vermischten wir mit 10 cm³ Alkohol und 1 Mol frischdestillierten Chinaldin, dazu kamen einige Tropfen Piperidin, dann wurde 6 Stdn. lang in einem mit Kühler versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbte sich zuerst gelb, dann braun und schliesslich schieden sich nach dem Erkalten helle Krystalle aus. Es zeigte sich aber, dass diese zum grössten Teil aus p-Dimethyl-benzal-chinaldin bestanden, ein kleiner Teil jedoch war in Wasser löslich und liess sich aus diesem umkrystallisieren, es entstanden beinahe farblose, schwach gelbrot gefärbte Blättchen, die unter Zersetzung

bei 250—251° schmolzen, sie waren identisch mit dem Additionsprodukt von Methyljodid an p-Dimethylamino-benzal-chinaldin, Formel IX. Ein Mischschmelzpunkt mit diesem ergab keine Depression.

3,846 mg Subst. gaben 0,227 cm³ N_2 (18°, 742 mm)
7,535 mg Subst. gaben 4,270 mg AgJ
$C_{20}H_{21}N_2J$ Ber. N 6,73 J 30,50%
Gef. „ 6,76 „ 30,65%

Kondensation von Chinaldin-jodmethylat mit p-Dimethylamino-benzaldehyd: p-Dimethylamino-benzal-chinaldin-jodmethylat. Chinaldin-jodmethylat, dargestellt nach *Döbner* und *von Miller*[1]), lange gelbe Nadeln aus Alkohol, Smp. 195°. Das Jodmethylat wurde mit der berechneten Menge Dimethylamino-benzaldehyd vermischt und durch kurzes Erwärmen in wenig Alkohol gelöst. Zu der hellroten Lösung fügte man einige Tropfen Piperidin, worauf die Farbe nach dunkelrot umschlug. Nun wurde noch 2—3 Stdn. unter Rückfluss zum Sieden erwärmt, beim Abkühlen schieden sich am Boden und an den Wänden dunkle, blauviolette Blättchen ab von schönem metallischen Glanze. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Alkohol und Trocknen wurden sie aus einer Mischung von Alkohol und Essigsäure-ester umkrystallisiert. Der Smp. lag bei 253—254° unter Zersetzung, der Körper war identisch mit einer der beiden Verbindungen, welche bei der direkten Addition von Methyljodid an Dimethylamino-benzal-chinaldin dargestellt worden war, Formel X. Ein Gemisch der beiden Substanzen zeigte denselben Smp.[2]).

0,1170 g Subst. gaben 0,0657 g AgJ
0,1140 g Subst. gaben 0,0644 g AgJ
$C_{20}H_{21}N_2J$ Ber. J 30,50 Gef. J 30,35; 30,43%

Katalytische Hydrierung des p-Dimethylamino-benzal-chinaldins: p-Dimethylamino-phenyl-2-äthyl-tetrahydro-chinolin, Formel II.

30 g des Ausgangsmateriales, gelöst in 500 cm³ Essigsäure-äthylester, 100 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser, wurden mit 40 g Nickelkatalysator hydriert. Die anfängliche Suspension löst sich rasch auf, schon nach 8—10 Min. war das für 2 Mol Wasserstoff berechnete Volumen aufgenommen. Indem nun die Hydrierungsgeschwindigkeit langsam abnahm, wurde immer noch mehr Wasserstoff aufgenommen, nach 7 Stdn. 7,42 Liter, welche Menge ungefähr der für 3 Mol berechneten entsprach = 7,8 Lit. Die zu Beginn der Hydrierung gelbe Lösung war vollständig entfärbt worden. Es wurde vom Nickelkatalysator abgesogen, dieser wurde durch mehrmaliges

[1]) B. **16**, 2464 (1883).

[2]) Das Äthylderivat wurde von der *Eastman Kodak Co.* patentiert als „Chinaldine Red", vgl. Farbstofftabellen *Schultz*, VII. Aufl., B. I, S. 396 (Nr. 925).

Aufkochen mit Essigsäure-äthylester gut ausgewaschen. Die Lösungsmittel entfernte man durch Abdampfen auf dem Wasserbade, worauf das Hydrierungsprodukt als weisser Krystallbrei zurückblieb. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es rein weisse Blättchen vom Smp. 68—68,5°.

3,540 mg Subst. gaben 10,57 mg CO_2 und 2,75 mg H_2O
0,1563 g Subst. gaben 13,75 cm³ N_2 (14°, 737 mm)
$C_{19}H_{24}N_2$ Ber. C 81,37 H 8,63 N 10,00%
Gef. „ 81,42 „ 8,69 „ 9,98%

Dichlorhydrat. In eine Lösung des Hydrierungsproduktes in absolutem Äther wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet, das Salz fiel sofort aus, Abfiltrieren über einem Glasfilter, Auswaschen mit Äther, nach dem Trocknen im Vakuum — das Salz ist sehr hygroskopisch — krystallisierte man aus einer Mischung von Alkohol und Essigsäure-äthylester um. Farblose Nadeln, Smp. 210—211°.

4,010 mg Subst. gaben 9,510 mg CO_2 und 2,700 mg H_2O
3,932 mg Subst. gaben 0,265 cm³ N_2 (15°, 756 mm)
0,1046 g Subst. gaben 0,0845 g AgCl
$C_{19}H_{26}N_2Cl_2$ Ber. C 64,56 H 7,42 N 7,94 Cl 20,08%
Gef. „ 64,68 „ 7,53 „ 7,96 „ 19,98%

Diperchlorat. Wurde die Base mit einem Überschuss von 60-proz. Überchlorsäure schwach bis zur Lösung erwärmt, so schied sich beim Erkalten das Salz in weissen Flocken aus, es konnte aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Überchlorsäure umkrystallisiert werden, weisse Nadeln Smp. 157—158°.

6,245 mg Subst. gaben 3,710 mg AgCl
$C_{19}H_{26}O_8N_2Cl_2$ Ber. Cl 14,73 Gef. Cl 14,70%

Di-jodmethylat. Die Anlagerung von 2 Mol Methyljodid an das Hydrierungsprodukt erfolgt bereits bei Raumtemperatur, denn wenn man die Base in einem Überschuss von Methyljodid gelöst stehen lässt, beginnt schon nach einigen Minuten die Ausscheidung von farblosen Krystallen, und nach 24 Stdn. ist alles zu einem weissen Krystallbrei erstarrt. Der Körper ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, Essigsäure-ester und in Benzol, zum Umkrystallisieren benützten wir eine Mischung von Alkohol und Essigester. Hellgelbe Krystalle, Smp. 158—159°.

4,885 mg Subst. gaben 7,970 mg CO_2 und 2,375 mg H_2O
5,120 mg Subst. gaben 0,2259 cm³ N_2 (18°, 699 mm)
6,500 mg Subst. gaben 5,380 mg AgJ
$C_{21}H_{30}N_2J_2$ Ber. C 44,67 H 5,36 N 4,96 J 35,00%
Gef. „ 44,50 „ 5,44 „ 4,76 „ 44,74%

Nitrosamin. Wir lösten die Base in Eisessig, fügten einige Tropfen konz. Salzsäure dazu und dann unter guter Kühlung mit Eis die berechnete Menge festes Natriumnitrit, in kleinen Teilen unter starkem Schütteln. Die Lösung färbte sich gelb unter beträchtlicher Gasentwicklung. Wir liessen einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erwärmten zum Schlusse auf kochendem Wasserbade. Nach dem Erkalten wurde das Nitrosamin in Äther aufgenommen, der Äther mit Bicarbonatlösung geschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum bei Zimmertemperatur

abgedunstet. Der gelbe, etwas schmierige Rückstand wurde in heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten krystallisierten hellgelbe Nadeln aus, Smp. 90,5—91°.

4,430 mg Subst. gaben 11,990 mg CO_2 und 3,010 mg H_2O
2,713 mg Subst. gaben 0,319 cm³ N_2 (19°, 754 mm)
4,800 mg Subst. gaben 0,5957 cm³ N_2 (13°, 706 mm)
$C_{19}H_{23}ON_3$ Ber. C 73,74 H 7,50 N 13,59%
Gef. „ 73,82 „ 7,60 „ 13,64; 13,76

Benzoylderivat. Die Benzoylierung wurde in der üblichen Weise in Pyridinlösung ausgeführt, die anfangs farblose Lösung färbte sich orange und dann braunrot[1]). Nach dem Stehen über Nacht goss man in Eiswasser, das zuerst schmierig ausgefallene Benzoylderivat wurde bald fest, darauf in Äther aufgenommen, der Äther mit Wasser, verd. Salzsäure und Bicarbonatlösung gewaschen usw. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das Benzoylderivat farblose Blättchen, deren Smp. bei 120,5—121,5° liegt; leicht löslich in Äther und Essigester, unlöslich in Wasser.

4,130 mg Subst. gaben 12,320 mg CO_2 und 2,750 mg H_2O
4,532 mg Subst. gaben 0,293 cm³ N_2 (19°, 738 mm)
$C_{26}H_{28}ON_2$ Ber. C 81,20 H 7,35% N 7,29
Gef. „ 81,35 „ 7,45% „ 7,34

Anlagerung von Dimethylsulfat an die hier beschriebenen Basen.

Anlagerungsprodukt von 2 Mol Dimethylsulfat an p-Dimethylamino-benzal-chinaldin, Formel XIII. Das Ausgangsmaterial wurde mit dem Vierfachen der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt und auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Die gelbe Base färbte sich sofort dunkelrot, unter häufigem Umschütteln wurde noch 2—3 Stdn. erwärmt, wobei sich die Substanz allmählich hellgelb färbte. Zum Schlusse wurde noch kurz bis zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten erstarrte die Lösung zu einem hellgelben Krystallbrei, der an der Luft bald schmierig wurde. Wir zerrieben die Substanz zur weiteren Reinigung zuerst mit wenig Äther und dann noch mit einer kleinen Menge von siedendem Alkohol. Auf diese Weise erhielt man ein beinahe farbloses, schwach gelbes Additionsprodukt, das trocken im Exsikkator aufbewahrt, längere Zeit haltbar ist. Wir konnten kein geeignetes Mittel zum Umkrystallisieren finden, durch Wasser wird die Substanz zersetzt. Ein völlig farbloses Präparat gelang es nur in ganz kleinen Mengen darzustellen, die Base wurde in einem Reagensglase mit einem grossen Überschuss von Dimethylsulfat vorsichtig unter Rühren mit einem Glasstabe erwärmt bis alles sich gelöst hatte. Beim langsamen Abkühlen der farblosen Lösung unter beständigem Kratzen mit dem Glasstab, erhält man ganz farblose Krystalle, unter dem Mikroskop erkennt man lange dünne Nadeln, welche bei 252—253° unter Zersetzung schmelzen.

---

[1]) Über die Gründe dieser Rotfärbung vgl. die interessante Arbeit von *H. Freytag*, B. **67**, 1995 (1934).

4,640 mg Subst. gaben 0,2250 cm³ N_2 (17°, 704 mm)
5,120 mg Subst. gaben 0,2540 cm³ N_2 (13°, 700 mm)
0,1338 g Subst. gaben 0,1197 g $BaSO_4$
0,2338 g Subst. gaben 0,2102 g $BaSO_4$
$C_{23}H_{30}O_8N_2S_2$ Ber. N 5,32 S 12,18%
Gef. „ 5,26; 5,45 „ 12,29; 12,35%

Py-Dimethylsulfat-Addukt[1]). Es gelingt, nur 1 Mol Dimethylsulfat an das Ausgangsmaterial anzulagern, wenn in wässriger Suspension gearbeitet wird. 5 g der Base wurden in einer Reibschale zuerst mit wenig Wasser angerieben, dann mit viel Wasser unter starkem Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbade tropfenweise mit Dimethylsulfat versetzt, bis ein starker Überschuss davon vorhanden war. Die Base färbte sich anfangs braunrot und ging allmählich in eine violette Lösung über, aus der sich nach zwei Tagen das Additionsprodukt von 1 Mol Dimethylsulfat in Form von blauroten metallisch glänzenden Blättchen ausschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden rote Blättchen erhalten, die bei 242—243° unter Zersetzung schmolzen. Kocht man sie während einer Viertelstunde mit Wasser, so wird Dimethylsulfat abgespalten und das Ausgangsmaterial, die Base, zurückerhalten. Gab man zu der violetten Lösung gerade so viel Natronlauge, dass noch schwach saure Reaktion vorherrschte, so schied sich das Anlagerungsprodukt sofort in dunkelroten Blättchen ab, wurde aber alkalisch gemacht, dann erhielt man wieder das Ausgangsmaterial.

3,405 mg Subst. gaben 7,850 mg CO_2 und 1,820 mg H_2O
4,710 mg Subst. gaben 10,825 mg CO_2 und 2,530 mg H_2O
3,975 mg Subst. gaben 0,2528 cm³ N_2 (14°, 699 mm)
5,170 mg Subst. gaben 0,3239 cm³ N_2 (15°, 708 mm)
$C_{21}H_{24}O_4N_2S$ Ber. C 62,96 H 6,04 N 7,00%
Gef. „ 62,88; 62,68 „ 5,98; 6,01 „ 6,96; 6,92%

Dieses rote Additionsprodukt ist identisch mit dem im Folgenden beschriebenen Kondensationsprodukt, ein Mischschmelzpunkt erlitt keine Depression.

Anlagerung von Dimethylsulfat an Chinaldin[2]). 20 g Chinaldin, gelöst in 200 cm³ trockenem Äther, wurden langsam, ohne Erwärmung mit der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt, unter starkem Umschütteln. Die klare Lösung trübte sich bald und schon nach einigen Minuten begann die Ausscheidung der weissen Krystalle des Anlagerungsproduktes. Nach 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade konnten nach dem Abkühlen die farblosen Krystalle abgesogen werden, sie wurden mehreremale aus einer Mischung von Alkohol und Essigsäureester 1 : 4 umkrystalli-

[1]) Py- bedeutet: Anlagerung an den Pyridin-Stickstoff.

[2]) Dieser Körper ist schon bekannt und wird von *W. König*, J. pr. [2] **85**, 520 (1912) und *E. Rosenhauer*, B. **59**, 946 (1926) erwähnt. Die Derivate mit Diäthylsulfat und mit Dimethylsulfat sind beschrieben in einem Patent von *Bayer & Co.*, D. R. P. 158078; Kl. 22e.

siert. Glänzende, weisse Nadeln, welche bei 223—224° unter Zersetzung schmelzen, wobei sie sich violett färben, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, unlöslich in Äther und Essigsäure-ester. Vermischt man Chinaldin und Dimethylsulfat ohne Lösungsmittel und erwärmt, so erfolgt nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion, und das Ganze erstarrt zu einem gelblichen Krystallbrei des Additionsproduktes.

4,175 mg Subst. gaben 8,170 mg CO_2 und 2,065 mg H_2O
4,460 mg Subst. gaben 0,2108 cm³ N_2 (16°, 704 mm)
$C_{12}H_{15}O_4NS$ Ber. C 53,49 H 5,62 N 5,21%
Gef. „ 53,40 „ 5,54 „ 5,17%

Kondensation von Chinaldin-dimethylsulfat mit p-Dimethylamino-benzaldehyd: Py-Dimethylsulfat-Addukt, Formel XI. 5 g Chinaldin-dimethylsulfat lösten wir in wenig Alkohol auf, gaben die berechnete Menge p-Dimethylamino-benzaldehyd dazu und erwärmten unter Rückfluss unter Zusatz einer kleinen Menge von Piperidin 6 Stdn. lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Aus der Lösung, die sich sofort dunkelrot gefärbt hatte, krystallisierten nach dem Erkalten dunkle Blättchen, sie wurden nach dem Absaugen auf Ton gestrichen und dann aus Alkohol umkrystallisiert, rotviolette, dunkle Blättchen, Zersetzungspunkt 242—243°. Der Körper erwies sich als vollkommen identisch mit dem oben beschriebenen Py-Additionsprodukt, ebenso wie dieses wurde er durch längeres Kochen mit Wasser vollkommen zersetzt.

4,150 mg Subst. gaben 9,560 mg CO_2 und 2,280 mg H_2O
4,590 mg Subst. gaben 0,2831 cm³ N_2 (14°, 715 mm)
5,334 mg Subst. gaben 0,324 cm³ N_2 (20°, 739 mm)
$C_{21}H_{24}O_4N_2S$ Ber. C 62,96 H 6,04 N 7,00%
Gef. „ 62,83 „ 6,15 „ 6,91; 6,73%

Anlagerungsprodukt von Dimethylsulfat an p-Dimethylamino-benzaldehyd. 10 g fein zerriebenen p-Dimethylamino-benzaldehyd erwärmten wir in einem Einschmelzrohr mit 10 g Dimethylsulfat während 4—6 Stdn. im siedenden Wasser. Den nach dem Abkühlen entstandenen gelben Krystallbrei spülten wir mit möglichst wenig Alkohol aus dem Rohr heraus, dann wurde abgesogen und der trockene Körper aus einer Mischung von Alkohol und Essigsäure-äthylester mehrmals umkrystallisiert, wobei wir ganz farblose Krystallnadeln erhielten. Sie zeigten den Smp. 154°, waren leicht löslich in Wasser und Äthylalkohol, unlöslich in Äther und Essigsäure-ester.

4,765 mg Subst. gaben 0,2210 cm³ N_2 (13°, 699 mm)
$C_{11}H_{17}O_5NS$ Ber. N 5,09 Gef. N 5,09%

Ohne Druck und Temperaturerhöhung lässt sich Dimethylsulfat nicht oder nur sehr unvollkommen an den Aldehyd anlagern.

Kondensation des Additionsproduktes von Dimethylsulfat an p-Dimethylamino-benzaldehyd mit Chinaldin,

Formel XII. Zu einer alkoholischen Lösung des oben beschriebenen Anlagerungsproduktes von Dimethylsulfat an den Aldehyd fügte man die berechnete Menge frischdestilliertes Chinaldin und einige Tropfen Piperidin. Nach 6—7-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade hatte sich nach dem Erkalten eine rote, schmierige Masse gebildet, aus welcher aber nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Essigsäure-ester schwach gelbe, fast farblose Krystallnadeln erhalten wurden vom Smp. 201,5—202,5° (unter Zersetzung).

4,420 mg Subst. gaben 10,185 mg CO_2 und 2,415 mg H_2O
4,850 mg Subst. gaben 0,1554 cm³ N_2 (14°, 699 mm)
$C_{21}H_{24}O_4N_2S$ Ber. C 62,96 H 6,04 N 7,00%
Gef. „ 62,84 „ 6,11 „ 6,89%

Einwirkung von Phenylmagnesium-bromid auf p-Dimethylamino-benzalchinaldin.

A. p-Dimethylamino-phenyl-(α-phenyl)-äthyliden-dihydro-chinolin, Formel V. Zu einer *Grignard*-Lösung aus 10 g Magnesium und 70 g Brombenzol in 220 cm³ Äther wurden 30 g reines, trockenes Dimethylamino-benzal-chinaldin in kleinen Portionen unter kräftigem Umschütteln zugegeben. Die Lösung färbte sich sofort unter schwacher Erwärmung intensiv rot. Nach 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade liess man über Nacht stehen, goss auf Eis, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfiel. Um die nichtbasischen Körper zu entfernen (Brombenzol, Diphenyl) säuerten wir mit 10-proz. Salzsäure an bis alles gelöst war und extrahierten mehrmals mit Äther, oder destillierten mit Wasserdampf. Die vom Äther abgetrennte, saure Lösung machten wir mit Ammoniak alkalisch, es fiel ein hellgelber Niederschlag in kleinen Flocken aus. Es zeigte sich, dass beim Ausschütteln mit Äther ein Teil ungelöst blieb, von ihm wurde abfiltriert, seine weitere Verarbeitung wird unten unter B beschrieben. Nachdem der grösste Teil des Äthers abdestilliert war, setzten sich beim Erkalten hellgelbe Krystalle ab, sie waren aber noch etwas schmierig und konnten nicht durch Umkrystallisieren genügend gereinigt werden. Deshalb lösten wir in möglichst wenig Eisessig und gaben zu der roten Lösung 60-proz. Überchlorsäure bis zur Farbaufhellung. Nach etwa 2-tägigem Stehen begann das Perchlorat auszukrystallisieren, Ausbeute an rohem Produkte 33,6 g. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen 20-proz. Überchlorsäure erhielt man vollkommen farblose Krystalle. Das Salz wurde mit einem Überschusse von konz. Natronlauge und Äther solange geschüttelt bis alles in Lösung gegangen war, der abgetrennte Äther wurde mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem teilweisen Abdestillieren erhielt man ein fast farbloses Präparat,

nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bekamen wir farblose, stumpfe Nadeln vom Smp. 125°, Ausbeute jetzt noch 17,3 g. Der Körper ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

4,430 mg Subst. gaben 13,815 mg CO_2 und 2,768 mg H_2O
4,641 mg Subst. gaben 0,334 cm³ N_2 (20°, 732 mm)
$C_{25}H_{24}N_2$ Ber. C 85,18 H 6,87 N 7,96%
Gef. „ 85,05 „ 6,98 „ 8,08%

Aus den letzten ätherischen Mutterlaugen, welche bei der eben erwähnten Darstellung zurückblieben, wurde ein dickflüssiger, rotbrauner Rückstand gewonnen, aus welchem durch Behandeln mit Petroläther und Benzin noch eine kleine Menge des Körpers vom Smp. 125° dargestellt werden konnte.

Dichlorhydrat. Das Salz scheidet sich sofort in weissen Kryställchen aus, wenn man zu einer Lösung der Base in Äther unter guter Kühlung mit Eis ätherische Salzsäure hinzufügt. Absaugen durch einen Glasfiltertiegel unter Feuchtigkeitsabschluss, Nachwaschen mit trockenem Äther und Trocknen im Exsikkator. Das Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft, auch in Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich dagegen in Äther und Essigester.

4,515 mg Subst. gaben 0,2730 cm³ N_2 (14°, 706 mm)
4,380 mg Subst. gaben 2,910 mg AgCl
$C_{25}H_{26}N_2Cl_2$ Ber. N 6,59 Cl 16,68%
Gef. „ 6,68 „ 16,43%

Di-perchlorat. Das oben erwähnte Perchlorat konnte aus Eisessig oder aus einer Mischung von Alkohol und Essigsäure-äthylester umkrystallisiert werden. Farblose Blättchen, bei 192—194° unter Zersetzung schmelzend, löslich in Wasser und in Alkohol.

4,170 mg Subst. gaben 8,310 mg CO_2 und 1,790 mg H_2O
3,337 mg Subst. gaben 0,1551 cm³ N_2 (19°, 740 mm)
6,188 mg Subst. gaben 0,273 cm³ N_2 (21°, 735 mm)
6,325 mg Subst. gaben 3,270 mg AgCl
$C_{25}H_{26}O_8N_2Cl_2$ Ber. C 54,24 H 4,74 N 5,06 Cl 12,82%
Gef. „ 54,35 „ 4,80 „ 5,16; 4,95 „ 12,79%

Monojodmethylat. Das Jodmethylat bildet sich sehr leicht. Man löste einige Gramm der Base in überschüssigem Methyljodid und liess über Nacht stehen. Das Jodmethylat schied sich in gelbweissen Krystallen ab, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Essigsäure-ester. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser bildete es lange, farblose Nadeln vom Smp. 125 bis 126° unter Zersetzung.

4,900 mg Subst. gaben 0,2578 cm³ N_2 (17°, 699 mm)
8,550 mg Subst. gaben 4,070 mg AgJ
$C_{26}H_{27}N_2J$ Ber. N 5,67 J 25,68%
Gef. „ 5,69 „ 25,73%

Wegen der leichten Bildung dieses Jodmethylates kann wohl angenommen werden, dass die Anlagerung an dem Py—N erfolgte.

Nitrosamin. Die Base wurde in einem grossen Überschusse 10-proz. Salzsäure ohne Erwärmen gelöst, dann wurde unter Eiskühlung die berechnete Menge 2-n. Natriumnitritlösung tropfen-

weise zugegeben, ein Niederschlag wurde durch kräftiges Umschütteln in Lösung gebracht. Dann wurde durch vorsichtiges, allmähliches Zugeben von konz. Natriumbicarbonatlösung alkalisch gemacht, worauf das hellgelbe Nitrosamin ausfiel, es wurde abgesogen und auf Ton getrocknet, dann aus Essigester umkrystallisiert. Hellgelbes Krystallpulver, Smp. unter Zersetzung bei 195—196°, leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser.

4,285 mg Subst. gaben 0,4247 cm³ N_2 (21°, 716 mm)
5,365 mg Subst. gaben 0,513 cm³ N_2 (23°, 742 mm)
$C_{25}H_{23}ON_3$ Ber. N 11,02 Gef. N 10,84; 10,78%

Wurde das Nitrosamin einige Zeit lang mit Salzsäure und Stannochlorid gekocht, so konnte man nach dem Versetzen mit Natronlauge und Ausäthern einen schmierigen Rückstand erhalten, der in Eisessig mit 60-proz. Überchlorsäure das Di-perchlorat vom Smp. 191—192° gab. Das Di-perchlorat der Base selbst zeigte den Smp. 192—194°, der Mischschmelzpunkt der beiden Perchlorate erlitt keine Depression.

Zweifach quaternäres Jodmethylat, Formel VII. Als 5 g der Base mit dem 6-fachen der berechneten Menge Methyljodid und mit 15 cm³ absolutem Methylalkohol im Einschmelzrohr während 6 Stdn. im kochenden Wasser erwärmt wurden, befand sich nach dem Abkühlen im Rohr eine braunrote Lösung. Methylalkohol und überschüssiges Methyljodid wurden abgedampft, den gelben festen Rückstand krystallisierte man aus Alkohol und Essigester um und erhielt kanariengelbe Krystalle des Additionsproduktes, welche unter Zersetzung bei 206—208° schmelzen, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Essigester.

3,995 mg Subst. gaben 7,595 mg CO_2 und 1,725 mg H_2O
4,660 mg Subst. gaben 8,805 mg CO_2 und 2,095 mg H_2O
4,865 mg Subst. gaben 0,1940 cm³ N_2 (16°, 716 mm)
8,480 mg Subst. gaben 6,125 mg AgJ

$C_{28}H_{32}N_2J_2$	Ber. C 51,68	H 4,96	N 4,31	J 39,05%
	Gef. „ 51,85; 51,53	„ 4,83; 5,03	„ 4,44	„ 39,04%

Methylierung mit Dimethylsulfat.

Diperchlorat des Py-methylderivates der Base, Formel VIII. 5 g des Phenylderivates wurden fein zerrieben, in einem Kolben in Natronlauge suspendiert und unter starkem Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbade tropfenweise mit Dimethylsulfat im Überschuss versetzt. Dann wurde noch eine Zeitlang weiter erwärmt und das nach dem Abkühlen schmierig ausgefallene Produkt von der überstehenden Lösung getrennt und in Alkohol aufgelöst. Dazu gab man, unter Erwärmen, 60-proz. Überchlorsäure. Beim Abkühlen schied sich das Perchlorat in feinen, farblosen Krystallen aus, es liess sich am besten aus Eisessig umkrystallisieren, so wurden farblose Blättchen erhalten vom Smp. 216—217° (unter

Zersetzung). Wie die Analyse zeigte, war ein Di-perchlorat entstanden.

4,400 mg Subst. gaben 8,850 mg CO_2 und 2,020 mg H_2O
4,610 mg Subst. gaben 0,2085 cm³ N_2 (17°, 715 mm)
5,285 mg Subst. gaben 2,725 mg AgCl
$C_{26}H_{28}O_8N_2Cl_2$ Ber. C 55,01 H 4,98 N 4,94 Cl 12,50%
Gef. „ 54,86 „ 5,14 „ 5,01 „ 12,75%

Es sei noch bemerkt, dass es nicht gelang, einen Benzoyl- oder Acetyl-Rest in diese Base einzuführen, bei allen Versuchen wurde die Base nicht angegriffen.

B. Zweites Einwirkungsprodukt von Phenylmagnesiumbromid auf p-Dimethyl-amino-benzal-chinaldin. Wie oben erwähnt, wurde bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Dimethylamino-benzal-chinaldin in kleiner Menge ein zweiter Körper erhalten, der in Äther unlöslich war. Er konnte aus Alkohol umkrystallisiert werden, er bildet farblose Blättchen vom Smp. 194,5°, löslich in Alkohol, Essigsäure-ester usw. Wir erwarteten in dieser Substanz eine der vorhin beschriebenen isomere Verbindung hier zu finden, doch stimmen die Analysenwerte mit Ausnahme des N-Wertes mit diesen Formeln nicht überein.

3,903 mg Subst. gaben 11,74 mg CO_2 und 2,465 mg H_2O
3,148 mg Subst. gaben 9,46 mg CO_2 und 2,010 mg H_2O
0,1500 g Subst. gaben 10,43 cm³ N_2 (14°, 737 mm)
$C_{25}H_{24}N_2$ Ber. C 85,18 H 6,87 N 7,95%
Gef. „ 82,03; 81,96 „ 7,07; 7,16 „ 7,89%

Ein Nitrosamin und ein Benzoylderivat konnten nicht dargestellt werden. Dagegen erhielten wir mit 60-proz. Überchlorsäure ein farbloses Perchlorat, welches aus Alkohol umkrystallisiert den Smp. 207—208° zeigte.

4,475 mg Subst. gaben 8,205 mg CO_2 und 2,075 mg H_2O
4,905 mg Subst. gaben 0,2259 cm³ N_2 (17°, 698 mm)
$C_{25}H_{26}O_8N_2Cl_2$ Ber. C 54,24 H 4,74 N 5,06%
Gef. „ 50,05 „ 5,19 „ 4,98%

Jodmethylat. 2 g der Base wurden mit 15 cm³ absolutem Methylalkohol und einem Überschuss von Methyljodid im Einschmelzrohr 10 Stdn. lang auf 100° erwärmt. Nach dem Verjagen des Alkohols und des Methyljodids blieb ein fester Rückstand, er konnte aus Alkohol umkrystallisiert werden, gelbe Krystalle, die bei 196—197° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse stimmte diesmal einigermassen auf ein Di-jodmethylat.

4,250 mg Subst. gaben 7,670 mg CO_2 und 1,815 mg H_2O
5,020 mg Subst. gaben 0,2308 cm³ N_2 (15°, 708 mm)
8,600 mg Subst. gaben 6,430 mg AgJ
$C_{27}H_{30}N_2J_2$ Ber. C 50,94 H 4,75 N 4,40 J 39,91%
Gef. „ 49,22 „ 4,75 „ 5,07 „ 40,41%

Curriculum vitae.

Ich, Heinrich Hagenbach, wurde am 6. März 1908 in Höchst am Main (Deutschland) geboren, als Sohn des im Jahre 1927 verstorbenen Dr. phil. Rudolf Hagenbach, Chemiker, und seiner Gattin Emma geb. Burckhardt.

Ich besuchte die Primarschule zuerst in Frankfurt am Main und dann in Basel, wo ich nachher in das Humanistische Gymnasium eintrat. Im April 1926 erhielt ich das Maturitätszeugnis und immatrikulierte mich an der Universität Genf, wo ich im Wintersemester 1926/27 mit dem Studium der Chemie begann.

Im Sommersemester 1927 kam ich an die hiesige Universität und bestand am 24. Oktober 1929 vor Herrn Prof. Dr. F. Fichter eine praktische und mündliche Prüfung in anorganischer und analytischer Chemie.

Darauf studierte ich bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe organische Chemie, musste aber wegen einer im Militärdienst zugezogenen Krankheit dem Laboratorium während mehr als einem Jahr fernbleiben.

Im Sommersemester 1932 bestand ich die mündliche Prüfung in organischer Chemie und begann im Wintersemester 1932/33 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit, die im Mai 1935 ihren Abschluss fand.

Die Teilexamina in Zoologie (21. April 1931), in physikalischer Chemie (26. April 1933) und in Physik (2. Mai 1934) bestand ich bei den Herren Professoren: Dr. F. Zschokke, Dr. A. L. Bernoulli und Dr. H. Zickendraht.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Universität Genf: G. Bohnenblust, R. Chodat, L. Duparc, H. Fehr, C. E. Guye, D. C. Guyénot, A. Pictet, A. Schidlof.

Universität Basel: A. L. Bernoulli, P. Buchner, F. Bürki, H. Erlenmeyer, F. Fichter, H. Fischer, A. Hagenbach, A. Portmann, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, H. A. Schmid, M. Wehrli, F. Zschokke.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen bleibenden Dank auszusprechen.